

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149802 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1169/80

(51) Int.Cl.⁴: **C 01 B 25/235**
B 01 J 23/38

(22) Indleveringsdag: 18 mar 1980

(41) Alm. tilgængelig: 20 sep 1980

(44) Fremlagt: 06 okt 1986

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 mar 1979 DE 2910711

(71) Ansøger: ***HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Frankfurt/Main, DE.**

(72) Opfinder: **Alexander *Maurer; DE, Klaus *Schroedter; DE, Gero *Heymer; DE.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co**

(54) **Fremgangsmåde til fjernelse af forureninger af organisk art fra vandige opløsninger af phosphorsyre**

(57) Sammen drag:

1169-80

Forureninger af organisk art fjernes fra vandige opløsninger af phosphorsyre på den måde, at man sætter hydrogenperoxid til opløsningerne i nærværelse af en katalysator og lader blandingen reagere, idet katalysatoren består af et ædelmetal eller et overfor phosphorsyre indifferent metaloxid eller af en blanding af dette ædelmetal og metaloxidet.

Ved fremgangsmåden opnås der et tydeligt formindsket indhold af organisk carbon i phosphorsyren, og der undgås forurening med fremmedioner eller yderligere rensningstrin.

DK 149802 B

0

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fjernelse af forureninger af organisk art fra vandige opløsninger af phosphorsyre, især phosphorsyre fremstillet ved vådmetoden, ved tilsætning af hydrogenperoxid til disse opløsninger. Phosphorsyre fremstillet ved vådmetoden fås ved vådkemisk oplukning af råphosphater med mineralsyrer, i almindelighed svovlsyre. Den dannede råsyre indeholder ved siden af uorganiske forureninger også organiske bestanddele, der stammer fra phosphatmineralet og alt efter oprindelse og forbehandling af råphosphatet foreligger i forskellig koncentration. Til fjernelse af disse organiske forureninger fra rå vådmetodephosphorsyre er forskellige metoder gængse, såsom adsorption på aktivt kul, ekstraktion med organiske opløsningsmidler samt fraskillelse efter udflokkulering eller ved oxidativ nedbrydning. Imidlertid er restindholdet af organiske stoffer efter en sådan behandling endnu så højt til forskellige anvendelsesområder (ernæring, medicin, specielle phosphater), at sådanne "forrensede syrer" (green acids) må behandles en yderligere gang, efter eller ved den påfølgende fjernelse af de uorganiske forureninger.

Således behandles f.eks. ifølge DE-PS 884.358 en ved ekstraktionsrensning udvundet phosphorsyre derefter med aktivt kul eller oxidationsmidler såsom H_2O_2 , ozon eller oxygen. Ved de oxiderende foranstaltninger opnår man imidlertid for det meste kun en affarvning af syren, uden at væsentlige mængder organiske forureninger fjernes derfra. Årsagen ligger i det kendte faktum, at sådanne oxidationsmidler for det meste angriber selektivt eller dog i det mindste fortrinsvis chromofore grupper. Ved behandlingen med aktivt kul ligger den store ulempe deri, at der, betinget af adsorptions-/desorptionsligevægte, der indstiller sig, kræves uforholdsmæssigt meget aktivt kul til fjernelse af forholdsvis ringe mængder organiske forureninger.

I DE-OS 2.522.220 anbefales der en rensning af phosphorsyren for organiske forureninger ved tilsætning af alkalimetaltalchlorat, fortrinsvis i blanding med alkalimetaltalchlorit el-

0

ler alkalimetallnitrat. Ved denne foranstaltning er det ganske vist muligt at forbedre hvidhedsgraden af et ud fra således rensset phosphorsyre fremstillet tripolyphosphat, men man må alligevel tage den graverende ulempe med i købet, at produktet derefter endnu indeholder ikke-sønderdelt oxidationsmiddel. Dette kræver yderligere rensningstrin, når der 5 stilles højere krav til produktets renhed.

Fra GB-PS 1.504.480 kendes der endelig en yderligere fremgangsmåde til rensning af vådmetode-phosphorsyren for 10 organiske forureninger, og ved denne fremgangsmåde anvendes der en behandling af denne syre med chlorat i nærværelse af ringe mængder saltsyre ved forhøjet temperatur. Her optræder der imidlertid de samme, allerede omtalte vanskeligheder. Man må nødvendigvis tage en forurening af phosphorsyren med fremmede ioner med i købet, hvilket i de fleste tilfælde nødvendig- 15 diggør et yderligere rensningstrin.

Der er i modsætning til det ovenfor anførte nu ifølge opfindelsen blevet fundet en fremgangsmåde til rensning af phosphorsyre for forureninger af organisk art, som på den 20 ene side medfører tydeligt formindskede indhold af organisk bundet carbon i syren, og på den anden side bevirker, at ulemperne ved de kendte fremgangsmåder undgås.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man til de vandige opløsninger af phosphorsyren, der skal 25 renses, sætter hydrogenperoxid i nærværelse af en katalysator og lader reagere, hvorhos katalysatoren består af et ædelmetal eller et overfor phosphorsyre indifferent metaloxid eller en blanding af dette ædelmetal og metaloxid.

Som ædelmetaller skal der i den foreliggende sammenhæng 30 forstås guld, sølv og især platin og palladium.

Ædelmetallerne kan anvendes på en for sådanne katalysatorer sædvanlig form, f.eks. som platinnet, eller påført på en bærer, der f.eks. består af et silicat.

Som metaloxider er fortrinsvis blandingsoxider egnede, 35 der består af aluminiumoxid på den ene side samt et oxid af mangan eller cerium eller jern eller kobber på den anden side.

0

Særligt egnede er oxidiske katalysatorer, der består af et blandingsoxid af manganoxid og aluminiumoxid og indeholder 0,1 til 1,0 mol mangan pr. kg Al_2O_3 .

Det har vist sig at være fordelagtigt at anvende katalysatoren i en mængde på mindst 0,01 g, fortrinsvis på 0,1 til 1,0 g pr. gram H_2O_2 , og hydrogenperoxidet i en mængde på 0,1 til 3,0 vægtprocent, beregnet på P_2O_5 , af phosphorsyren.

Hydrogenperoxidet anvendes bedst i form af en vandig opløsning med et indhold af H_2O_2 på 3-70 vægtprocent, f.eks. i handelsgængs form med et indhold på ca. 35 vægtprocent.

Hensigtsmæssigt gennemføres reaktionen med H_2O_2 ved en temperatur mellem 10 og 150°C , idet de højere temperaturer i dette område foretrækkes. Det er vigtigt, at det som katalysator eller som bærer derfor anvendte materiale ikke angribes af phosphorsyre, hvilket jo ville føre til en forurening af syren.

Katalysatoren kan indføres i den reaktionsbeholder, i hvilken hydrogenperoxidet sættes til syren. Katalysatoren kan dog også indbygges i en cirkulationsledning, gennem hvilken syren med tilsætning af H_2O_2 strømmer. På denne måde kan man rense ikke blot meget stærkt fortyndede phosphorsyreopløsninger, men først og fremmest også koncentrerede phosphorsyrer med et P_2O_5 -indhold på op til 70 vægtprocent.

Skønt det i og for sig er kendt, at metaller, f.eks. platin, eller forbindelser såsom MnO_2 , katalyserer sønderdelingen af H_2O_2 , kunne virkningen af foranstaltningerne ifølge opfindelsen ikke forudses, eftersom det for det første er kendt, at netop phosphorsyre anvendes som stabiliseringsmiddel til hindring af den katalytiske sønderdeling af H_2O_2 , og fordi det for det andet ikke kunne ventes, at der gennem den hurtigere sønderdeling af H_2O_2 også kunne opnås en tilsigtet oxidation af organisk bundet carbon og ikke blot en oxidativ sønderdeling af chromofore grupper, forbundet med en bedre udnyttelse af det anvendte H_2O_2 .

0

Principielt kan man ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen rense alle phosphorsyrer for organiske forureninger. Med fordel underkaster man dog forrensede, for de ioniske forureninger allerede befriede phosphorsyrer denne rensning. Herved går der ikke noget hydrogenperoxid tabt ved unødvendige redoxreaktioner med tilsvarende kationer eller anioner. I særlig grad egner fremgangsmåden sig til rensning af efter en ekstraktionsmetode fremstillet phosphorsyre. Her er de ioniske forureninger i vid udstrækning fjernede, og hydrogenperoxidet, aktivt med katalysatoren, er i stand til selv at fjerne endnu tilstedeværende opløsningsmiddelrester.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere i de følgende udførelseseksempler.

15

Eksempel 1

Under god omrøring sættes der til 400 g phosphorsyre, der er rensat efter en ekstraktionsmetode, og som indeholder 60% P_2O_5 og 440 ppm organisk carbon, 6 g af en handelsgangs 35%'s hydrogenperoxidopløsning. Neddypet i reaktionsbeholderen befinder der sig et platinnet (vægt 0,5 g) på tidspunktet for H_2O_2 -tilsætningen og i reaktionstiden, der andrager 1 time. Temperaturen under reaktionen er $80^{\circ}C$. Der fås en phosphorsyre, hvis indhold af organisk carbon nu andrager 160 ppm.

25

Eksempel 2

Der gås frem som i eksempel 1, men temperaturen under reaktionen forøges blot til $110^{\circ}C$. Efter reaktionen indeholder phosphorsyren endnu kun 140 ppm organisk carbon.

30

Eksempel 3 (sammenligningseksempel)

Til forskel fra eksempel 1 omsættes phosphorsyren med den samme mængde H_2O_2 , men i fraværelse af katalysatoren. Efter reaktionens afslutning har phosphorsyren endnu et indhold på 290 ppm organisk carbon.

35

0

Eksempel 4

Til 400 g phosphorsyre, der er rensset efter en ekstraktionsmetode, og som indeholder 60% P_2O_5 samt 330 ppm organisk carbon, sættes der under god omrøring 6 g af en handelsgængs 35%'s hydrogenperoxidopløsning. Neddypet i reaktionsbeholderen befinder der sig på tidspunktet for H_2O_2 -tilsætningen og under reaktionstiden, der andrager 1 time, 1 g af en indifferent katalysator, der består af et blandingsoxid af manganoxid og aluminiumoxid med et indhold af mangan på 38 g Mn pr. kg. Al_2O_3 . Temperaturen under reaktionen andrager $80^{\circ}C$. Der fås en phosphorsyre, hvis indhold af organisk carbon nu andrager 110 ppm.

Eksempel 5

400 g af en forrenset, såkaldt "grøn" phosphorsyre med et P_2O_5 -indhold på 48% og et indhold af organisk carbon på 380 ppm opvarmes til $80^{\circ}C$ i en rørebeholder, i hvilken katalysatoren fra eksempel 4 befinder sig. Katalysatormængden er den samme som i eksempel 4. Derpå tilsættes der 6 g af en 35%'s hydrogenperoxidopløsning, og reaktionsopløsningen omrøres i 1 time ved denne temperatur. Den fremkomne phosphorsyre indeholder endnu 190 ppm organisk carbon.

0

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fjernelse af forureninger af organisk art fra vandige opløsninger af phosphorsyre ved tilsætning af hydrogenperoxid til disse opløsninger, k e n d e t e g n e t ved, at man sætter hydrogenperoxid til opløsningerne i nærværelse af en katalysator og lader reagere, hvorhos katalysatoren består af et ædelmetal eller et overfor phosphorsyre indifferent metaloxid eller af en blanding af dette ædelmetal og metaloxidet.

10

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en katalysator, ved hvilken ædelmetallet er påført på en bærer, der består af et silicat.

15

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at der som ædelmetal anvendes platin eller palladium.

20

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som metaloxid anvendes et blandingsoxid, der på den ene side består af Al_2O_3 , og på den anden side af oxider af mangan eller cerium eller jern eller kobber.

25

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en manganoxid-aluminiumoxid-katalysator, der indeholder 0,1 til 1 mol mangan pr. kg Al_2O_3 .

30

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren anvendes i en mængde på mindst 0,01 g pr. gram H_2O_2 .

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren anvendes i en mængde fra 0,1 til 1,0 g pr. gram H_2O_2 .

35

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at hydrogenperoxidet anvendes i en mængde på 0,1 til 3 vægtprocent H_2O_2 , beregnet på P_2O_5 .

0

9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-8, k e n-
d e t e g n e t ved, at hydrogenperoxidet anvendes i form af
en opløsning med et indhold af H_2O_2 på 3-70 vægtprocent.

5

10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-9, k e n-
d e t e g n e t ved, at reaktionen med H_2O_2 gennemføres ved
en temperatur mellem 10 og 150°C.

Fremdragne publikationer:
